

茶殻の金属処理によるアンモニアの消臭効果

宮本佳澄美, 瀬口 和義

(武庫川女子大学生生活環境学部生活環境学科)

Ammonia-adsorption capacity of used tea leaves by the treatment of metallic ions.

Kasumi Miyamoto, Kazuyoshi Seguchi

*Department of Human Environmental Sciences, School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

Abstract

Ammonia-adsorption capacity of tea leaves and milk carton paper [MCP] was investigated by the method of Kitagawa's precision gas detector tube by use of a 2ℓ PET bottle. Samples of tea leaves were untreated one [UT-TL], one treated with boiling water [TB-TL], one treated with the mixer of TB-TL [TM-TL], and one treated with some metallic ions to TM-TL [TM-TL-M]. As results, the ammonia-adsorption capacity was following order; [TM-TL-M] > [TM-TL] > [TB-TL] > [UT-TL] > [MCP]. In particular, the treatment with Fe, Cu, and Al ions made the adsorption capacity more effective, and the bad-smelling ammonia was completely removed in one hour. These results were elucidated from the viewpoints of neutralization with polyphenols and proteins included in tea leaves as well as the complexing action of ammonia with metallic ions.

緒 言

緑茶には、抗酸化作用、抗腫瘍作用、抗肥満作用を始め多くの効能があるといわれており、栄養学的、生理学的、医学的見地から活発に検討されている¹⁾。茶葉の機能性の一つとしての消臭についても幅広い観点から検討されており、優れた総説^{2,3)}や多くの研究報告がされている。たとえば、茶殻によりアンモニア⁴⁾、メルカプタン⁴⁾、アミン⁵⁾などが消臭できること、茶葉の抽出物に、におい吸着能があること⁶⁾、茶葉の抽出物を布に付与させた場合に消臭性が認められることなどがある⁷⁾。しかしながら、これらの研究ではいずれも茶葉、または抽出物について一定の消臭効果が認められているものの必ずしも十分な効果が得られているとは言い難い。他方、重金属イオンは悪臭物質と錯体を形成したり、含金属フタロシアン

のように、金属が悪臭物質を酸化したりすることにより、消臭されることが報告されており、これらを利用した消臭加工剤が商品化されているものもある⁸⁾。

本研究では、茶殻の有効利用を目的として生活環境において身近な悪臭物質であるアンモニアについて、より効果的な消臭をめざし、茶葉の前処理法、及び茶葉の金属処理による消臭性について検討した。

実験方法

1. アンモニア定量法

アンモニア濃度の測定は2ℓのペットボトルを用いて北川式検知管法で測定した。

1-1. アンモニア吸着用ペットボトルの試作

2ℓのペットボトルの蓋にドリルで穴をあけ、

そこへ検知管の取付け用ゴム管を付け、その接続部にはアンモニアの漏れを防止するため接着剤で固定した。通常は、この取付け用ゴム管の口はビニールテープとパラフィルムで塞いでおいた。また、ガス採取器によるガスの抜き取り時のペットボトル内の圧力調整のためにペットボトルの側面に針で小穴を一カ所あけ、通常はセロテープで塞いでおいた。

1-2. 茶葉の処理

圧力鍋に水 800ml と市販の煎茶(TL) 15g を入れ、30 分煮沸後 15 分冷まし、茶漉しを用いて水洗した。家庭用ミキサーに水 600ml と煮沸処理した茶葉を入れ、10 秒間ミキサーにかけた後、底にガーゼと網状のゴム板を張り付けた自作の抄き枠(12 × 16cm)に流し込み、自然乾燥させた。これを試料(TM-TL)とする。別にミキサー処理のみを省いて、自然乾燥させたものを試料(TB-TL)とする。市販の茶葉をそのまま試料にしたものを未処理茶葉(UT-TL)とする。

1-3. ミルクカートの処理

牛乳パックを用いて圧力鍋で煮沸後、ポリエチレンフィルムをはがし、1-2 と同様に処理した。この試料を MCP とする。

1-4. 金属イオンによる処理

金属イオン(M)として、ナトリウムイオン、鉄(II)イオン、鉄(III)イオン、銅(II)イオン、アルミニウムイオン、ニッケルイオンの 6 種を用いた。それぞれ、市販の塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム鉄(II) 6 水和物、硫酸アンモニウム鉄(III) 12 水和物、硫酸銅 5 水和物、硫酸アルミニウム 18 水和物、硝酸ニッケル 6 水和物の各 0.167g を蒸留水 100ml に溶かし、不溶物があれば、マイクロフィルター (アドバンティック社 DISMIC-25cs)で精密ろ過した。そのろ液 30ml に試料(TM-TL, MCP) 0.70g を 7.0cm × 9.5cm のポリプロピレン製お茶バック(PP-bag)に入れ、25℃で 30 分間浸漬し、その後水洗し自然乾燥した。これを試料 TM-TL-M, MCP-M とする。

1-5. アンモニア濃度測定法

アンモニア吸着用ペットボトルに、予め乾燥剤(無水硫酸ナトリウム 1.0g をマイクロチューブに入れ、パラフィルムでふたをし、針で小穴を数カ所あけておいたもの)を入れ、次にアンモニア水(28%)をマイクロシリンジで 10 μ l 注入し、密閉後一夜放置して、アンモニアを気化させた。

試料の 0.70g を PP-bag に入れておき、アンモニア吸着用ペットボトルに速やかに入れ、蓋をした後、取付け用ゴム管に検知管を取付けた。次いでペットボトル側面の小穴のテープを剥がし、北川式ガス採取器のハンドルを引いてペットボトル内の空気 100ml を採取した。ペットボトル側面の小穴を塞いだ後、発色 1 分間後に検知管の濃度(ppm)を読み取り、ペットボトル内の残存アンモニア濃度とした。ペットボトルの取付け用ゴム管から検知管を取り外し、ビニールテープとパラフィルムで取付け用ゴム管の口を再度塞いだ。時間ごとに以上の操作を繰り返し測定した。

測定は、約 25℃の環境下で、試料を入れた直後、20 分後、40 分後、1 時間後の計 4 回を基本とした。北川式アンモニア検知管は光明理化学工業(株)製の 105SB (測定範囲 50~900ppm)と 105SC (測定範囲 5~260ppm)を用いた。試料は MCP, UT-TL, TB-TL, TM-TL, TM-TL-M, MCP-M を用いた。なお、TM-TL については試料 0.35g, 1.40g のものについても行った。

結果および考察

1. 茶葉によるアンモニアの吸着

予めアンモニア濃度測定用に試作したペットボトルの気密性並びにペットボトル及び試料を入れるプロピレン製お茶バック(PP-bag)のアンモニア吸着性を予備的に実験するため、アンモニア水の注入後、試料が無い場合(Blank)、及び PP-bag のみを試料とした場合について、アンモニア量(C_t)の時間変化を検討した。結果を Fig. 1 に示す。アンモニア量は、いずれも漸次減少していくが、これはガス採取器で 100ml ずつペットボトル内のアンモニア含有空気を抜き取っていったことに起因する。計算上 1 回の測定でアンモニア濃度は 5% ずつ減少するので、これを理論曲線として Fig. 1 に合わせ表示している。その結果、Blank, PP-bag の場合のいずれも、この理論曲線とよく一致しており、ペットボトルの気密性は保持され、またペットボトル及び PP-bag のアンモニア吸着性はないことがわかった。今回の実験ではアンモニアを飽和させた後、試料を入れるという方法を採用しているため、アンモニアの初期濃度(C_0)を一定にすることが困難であるので、初期濃度と一定時間後のアンモニア濃度との比 C_t/C_0 をアンモニ

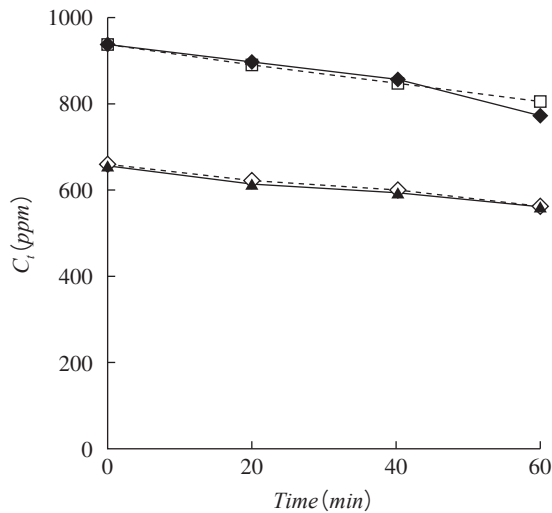


Fig. 1. Change in both measured and calculated concentrations of ammonia (C_t) for Blank and PP-bag.

-□- : calculated value for Blank
 -◆- : measured value for Blank
 -◇- : calculated value for PP-bag
 -▲- : measured value for PP-bag

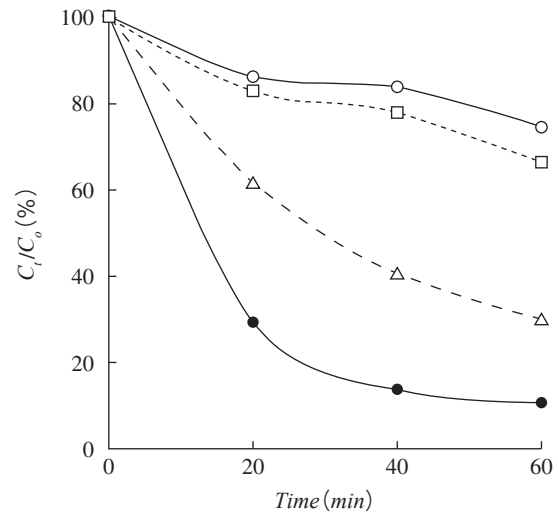


Fig. 2. Change in concentration ratios of ammonia (C_t/C_0) for tea leaves and milk carton paper.

-○- : MCP -△- : TB-TL
 -□- : UT-TL -●- : TM-TL

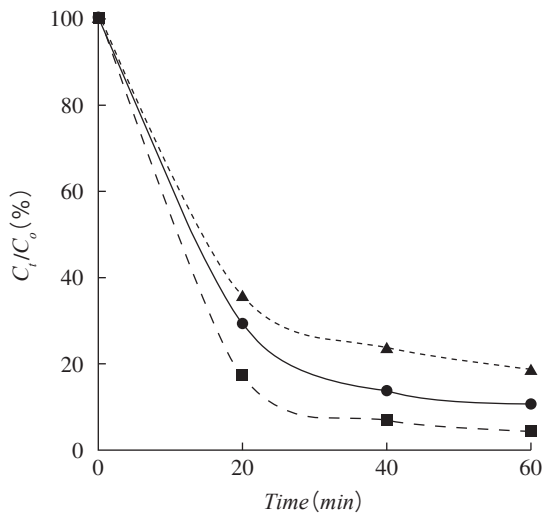


Fig. 3. Effect of the amount of TM-TL on change in concentration ratios of ammonia (C_t/C_0).

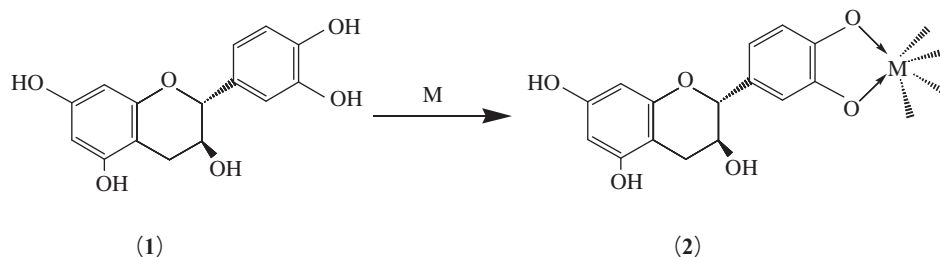
-▲- : 0.3g -●- : 0.7g -■- : 1.4g

アの残存割合(%)として表示することにする。

牛乳パックから得たミルクカートン紙(MCP), 茶葉を煮沸後, ミキサー処理した TM-TL, 茶葉を煮沸処理した TB-TL, 未処理茶葉の UT-TL について, アンモニア吸着性を検討した。その結果をアンモニアの残存割合で Fig. 2 に示した。MCP では, PP-bag よりも残存アンモニア濃度は低い, 1 時間後においても約 75% 残存しており, ア

ンモニアをわずかに吸着していることがわかる。茶葉については UT-TL は, 1 時間後のアンモニア残存濃度が約 60% あるのに対し, 煮沸処理した TB-TL はアンモニア残存濃度が約 30%, さらに TM-TL は, 測定開始から急速な数値低下がみられ, 1 時間後のアンモニア残存濃度が約 10% に達し, アンモニアを強く吸着することがわかった。念のため, TM-TL の試料量を半量または倍量使用したところ, Fig. 3 に示すように, 試料量に比例してアンモニア吸着量は増大することがわかった。この実験からアンモニアの消臭には茶葉をそのまま用いるよりも, 茶葉を使用後に煮沸処理, 更にはミキサーなどで粉碎して用いる方がより効果的であることがわかった。

このような茶葉のアンモニア吸着性について考えてみる。茶葉には Scheme 1 に示すカテキン(1)に代表されるようなポリフェノール類が含まれている(含有率 0.13%)⁴⁾。塩基性のアンモニアはこのポリフェノールの酸性ヒドロキシ基部分に中和により吸着されるのではないかと推察される。未処理の茶葉に比べ, 各種処理した茶葉でアンモニア吸着量が増大した理由は, 茶葉を煮沸処理及びミキサー処理することによって, 吸着表面積の拡大が起きたことに加え, 茶葉の細胞壁が破壊され, 細胞内のポリフェノール類が茶葉表面に露出することにより, 吸着部位の増加も起きたためと考え



Scheme 1. Reaction scheme

てよいであろう。

増田らは4種の茶葉を用いてアンモニアの吸着量を求めているが⁴⁾、いずれの茶葉によってもアンモニア吸着が起きるが、必ずしもカテキン量には関係しないと報告している。増田らの結果を考慮すると、本研究で得られたアンモニアの吸着性もカテキンによるものだけでないことを示唆している。煎茶はカテキンの他に炭水化物 47.7%, タンパク質 24.5%, 脂肪 4.7%, 鉄分 0.02%などが成分として含まれている⁹⁾。この成分のうちタンパク質, 脂肪, 金属などもアンモニアの吸着部位となるのではないかと考え、まず、タンパク質として羊毛布を用いて、同様な方法でアンモニア吸着実験を行ったところ、実際羊毛がアンモニアを強く吸着することがわかった。炭水化物についてはセルロースを主成分とするMCPのアンモニア吸着性はあまり強くないことから、吸着部位としては有効ではないと考えてよいであろう。金属の影響については次節で考察する。

2. 金属イオン処理によるアンモニアの吸着

TM-TL に対し、6種の金属イオン Na^+ , $\text{Fe}(\text{II})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{III})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{II})^{2+}$, Al^{3+} , Ni^{2+} で処理したものをそれぞれ、TM-TL-Na, TM-TL-Fe(II), TM-TL-Fe(III), TM-TL-Cu(II), TM-TL-Al, TM-TL-Ni とする。金属処理により、茶葉の色に肉眼観察で顕著に変化が認められたものは $\text{Fe}(\text{II})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{III})^{3+}$ の処理で Fig. 4 に示すように、いずれも茶葉が黒化した。他の金属イオン処理で

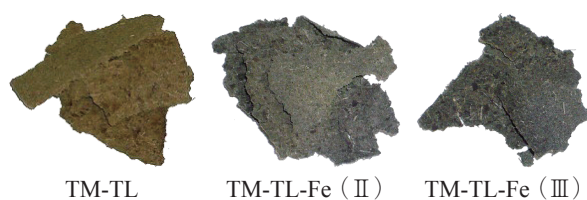
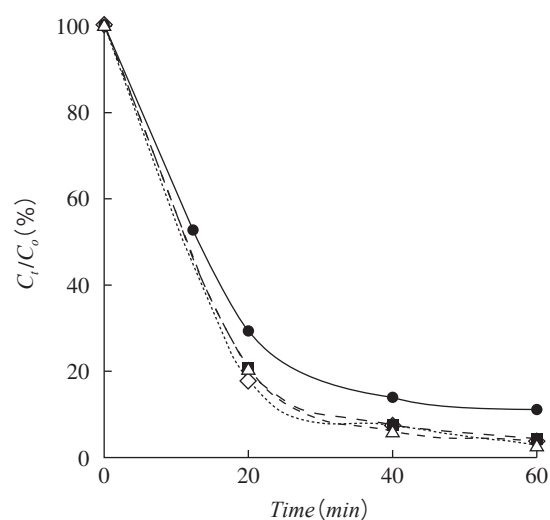
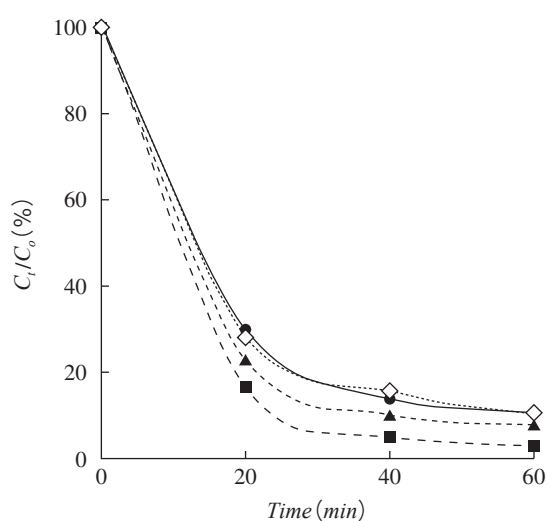


Fig. 4. Photos of tea leaves before and after treatment with metallic ions.

Fig. 5(A). Change in concentration ratios of ammonia (C_t/C_0) for TM-TL and TM-TL-M.

—●— : TM-TL -◇- : TM-TL-Fe(II)
 -■- : TM-TL-Cu(II) -△- : TM-TL-Fe(III)

Fig. 5(B). Change in concentration ratios of ammonia (C_t/C_0) for TM-TL and TM-TL-M.

-◇- : TM-TL-Na -▲- : TM-TL-Ni
 —●— : TM-TL -■- : TM-TL-Al

は色味の変化はみられなかった。これらの金属処理茶葉についてアンモニアの吸着性を測定した結果を Fig. 5 (A), (B)に示す。

TM-TL-Na は TM-TL とほぼ同程度でアンモニア吸着性に変化は認められなかったが、他の 5 種の金属については、金属処理により顕著なアンモニア吸着性の向上がみられた。特に TM-TL-Fe (Ⅱ), TM-TL-Fe (Ⅲ), TM-TL-Al, TM-TL-Cu (Ⅱ) ではアンモニアの残存割合が 4% 以下となり、ほぼ完璧にアンモニアが除去されており、実際ペットボトル内のアンモニア臭はまったく認められなかった。

比較のため、MCP に対して同様の金属処理を行い、アンモニア吸着性を検討してみると、Fig. 6 に示すように Na^+ 処理を除いて、ある程度の効果が認められたが、1 時間後においても 14%～31% の残存割合を示し、ペットボトル内のアンモニア臭も大きかった。

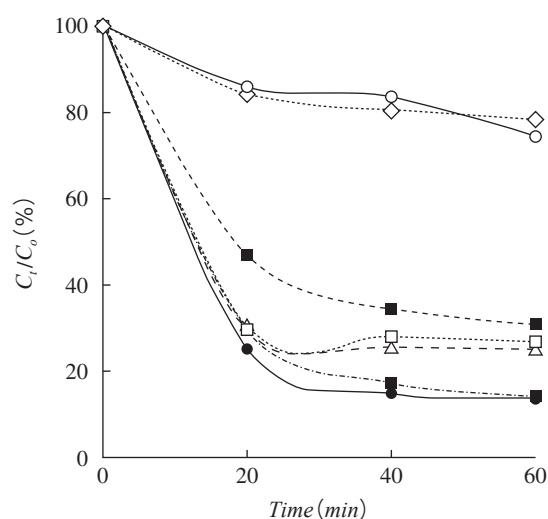


Fig. 6. Change in concentration ratios of ammonia (C_t/C_0) for MCP and MCP-M.

—○— : MCP ---◇--- : MCP-Na
 ---■--- : MCP-Fe (Ⅱ) ---□--- : MCP-Ni
 ---△--- : MCP-Al ---■--- : MCP-Fe (Ⅲ)
 —●— : MCP-Cu (Ⅱ)

このように茶葉に金属処理を行うことにより、アンモニアの消臭が起きる原因について考察してみる。鉄処理による茶葉の黒化からもわかるように、鉄イオンがカテキン(1)と反応して Scheme 1 に示すようなキレート(2)が生成していることは

疑いない。他の金属処理については茶葉の色は変化しなかったものの、ナトリウムイオンを除いて、鉄処理と同様にキレートが生成していると推定される。これに関連して、安田らは茶殻を用いて水中の重金属イオンの除去を試み、高い除去率を得ており¹⁰⁾、その原因を金属とのキレート生成及び多孔性部分への物理的吸着が起きていると考えている。本研究においても、金属が茶殻中でキレートとしてまたは多孔性部分に捕捉されたとすると、その金属に対する水和水とアンモニアが置換、結合してアンモニア錯体となり、これがアンモニアの吸着の促進につながったのであろう。

謝 辞

本研究を手伝って頂いた武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科 環境科学研究室平成 23 年度卒業生 岡本彩加さん、及び平成 24 年度卒業生 奥村里紗さん、和田あゆみさんに心から感謝いたします。

参考文献

- 1) a) 村松敬一郎, 茶の機能, 学会出版センター (2002)
 b) 森田明雄, 増田修一, 中村順行, 角川 修, 鈴木壯幸編, 茶の機能と科学, 朝倉書店(2013)
- 2) 杉山謙吉, 機能材料, **17**, 43-49 (1997)
- 3) 江隅親司, 繊維工学, **40**, 132-140 (1987)
- 4) 増田淳二, 森脇 洋, 福山丈二, 生活衛生, **48**, 92-96 (2004)
- 5) 長谷川良雄, 倉持八重, 農産加工技術研究会誌, **4**, 186-188 (1957)
- 6) 倉地尚也, 廣田和弘, 日本味と匂学会誌, **9**, 371-374 (2002)
- 7) 木村美智子, 宮崎加奈子, 茨城大学教育学部紀要, **60**, 113-118 (2011)
- 8) 白井汪芳, 木村 睦, 安達悦子, 英 謙二, 繊維と工学, **55**, 97-101 (1999)
- 9) 文部科学省 食品成分データベース, <http://fooddb.jp/> (2013)
- 10) 安田みどり, 尾崎加奈, 野島芳恵, 大城あゆみ, 尊田民喜, 日本家政学会誌, **61**, 349-354 (2010)